

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 4 8 2 5
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 4 8 2 5]

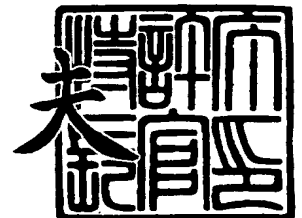
出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

Yasuhito OSHIMA, et al. Q79606
PRESENSITIZED LITHOGRAPHIC PLATE
COMPRISING MICROCAPSULES
Filing Date: January 29, 2004
Mark Boland 202-293-7060
(2)

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 8 5 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 837775

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/004 514

【発明の名称】 平版印刷原版

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 大島 康仁

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 山崎 純明

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100074675

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 柳川 泰男

 【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 055435

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 画像形成層並びにアルミニウム支持体からなり、画像形成層中に熱反応性化合物を含むマイクロカプセルが分散しており、マイクロカプセルの外部の画像形成層中に親水性化合物を含む平版印刷原版であって、マイクロカプセルのシェルがアルミニウムと錯体を形成できる官能基を有するポリマーからなることを特徴とする平版印刷原版。

【請求項 2】 錯体を形成する官能基が、中間に一個の炭素原子が介在している二個のカルボニル基を含む請求項 1 に記載の平版印刷原版。

【請求項 3】 錯体を形成する官能基が、非共有電子対を有する窒素原子を含む請求項 1 に記載の平版印刷原版。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像形成層並びにアルミニウム支持体からなり、画像形成層中に熱反応性化合物を含むマイクロカプセルが分散しており、マイクロカプセルの外部の画像形成層中に親水性化合物を含む平版印刷原版に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインクを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とから成る。従来の平版印刷版は、親水性支持体（通常は、アルミニウム支持体）上に親油性の感光性樹脂層を設けた P S 版に、リスフィルムを介してマスク露光した後、非画像部を現像液によって溶解除去することにより製版することが普通であった。

近年では、コンピュータが画像をデジタル情報として電子的に処理し、蓄積して、出力する。従って、デジタル画像情報に応じた画像形成処理は、レーザー光のような指向性の高い活性放射線を用いる走査露光により、リスフィルムを介することなく、平版印刷原版に対して直接画像形成を行うことが望ましい。このよ

うにデジタル画像情報からリスフィルムを介さずに印刷版を製版する技術は、コンピュータ・トゥ・プレート（CTP）と呼ばれている。

従来のPS版による印刷版の製版方法を、コンピュータ・トゥ・プレート（CTP）技術で実施しようとする、レーザー光の波長領域と感光性樹脂の感光波長領域とが一致しないとの問題がある。

【0003】

また、従来のPS版では、露光の後、非画像部を溶解除去する工程（現像処理）が不可欠である。さらに、現像処理された印刷版を水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液で処理したり、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程も必要であった。これらの付加的な湿式の処理が不可欠であるという点は、従来のPS版の大きな検討課題となっている。前記のデジタル処理によって製版工程の前半（画像形成処理）が簡素化されても、後半（現像処理）が煩雑な湿式処理では、簡素化による効果が不十分である。

特に近年は、地球環境への配慮が産業界全体の大きな関心事となっている。環境への配慮からも、湿式の後処理は、簡素化するか、乾式処理に変更するか、さらには無処理化することが望ましい。

【0004】

処理工程をなくす方法の一つに、露光済みの印刷原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、印刷原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。すなわち、印刷原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で処理が完了する方式である。

このような機上現像に適した平版印刷原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶な感光層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性を有することが必要とされる。

従来のPS版では、このような要求を満足することは、実質的に不可能であった。

【0005】

親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体微粒子を分散させた感光

層を親水性支持体上に設けた平版印刷原版が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。その製版では、赤外線レーザーで露光して、光熱変換により生じた熱で熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体（融着）させて画像形成した後、印刷機のシリンダー上に版を取り付け、湿し水及び／またはインキを供給することにより機上現像できる。この平版印刷原版は感光域が赤外領域であることにより、明室での取り扱い性も有している。

しかし、熱可塑性疎水性重合体微粒子を合体（融着）させて形成する画像は、強度が不十分で、印刷版としての耐刷性に問題がある。

【0006】

熱可塑性微粒子に代えて、熱反応性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷原版が提案されている（例えば、特許文献 2～7 参照）。熱反応性化合物の反応により形成される画像は、微粒子の融着により形成される画像よりも強度が高く、耐刷性も優れている。ただし、熱反応性化合物は反応性が高いために、マイクロカプセルを用いて隔離しておく必要がある。そして、マイクロカプセルのシェルには、熱分解性のポリマーを使用する。

マイクロカプセルのシェルは、付加重合性官能基を有していると、シェルも画像形成反応に関与する（例えば、特許文献 2 参照）。また、マイクロカプセルの内包物を支持体表面と相互作用させることにより画像を形成することもできる（例えば、特許文献 7 参照）。

【0007】

【特許文献 1】

特許 2938397 号公報

【特許文献 2】

特開 2000-211262 号

【特許文献 3】

特開 2001-277740 号公報

【特許文献 4】

特開 2002-29162 号公報

【特許文献 5】

特開 2002-46361 号公報

【特許文献 6】

特開 2002-137562 号公報

【特許文献 7】

特開 2002-326470 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

特開 2000-211262 号公報に開示されているマイクロカプセルのシェルは、付加重合性官能基を有しているため、従来よりも耐刷性が高い画像が形成できるとの特徴がある。しかし、付加重合性官能基の重合反応は、空気中の酸素によって反応が阻害されやすい。そして、マイクロカプセルのコアよりもシェルの方が、空気中の酸素の影響を受けやすい。

本発明の目的は、耐刷性が非常に高い平版印刷版を製版できる平版印刷原版を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記（１）の平版印刷原版、下記（２）の平版印刷版の製版方法および下記（３）の平版印刷方法を提供する。

（１）画像形成層並びにアルミニウム支持体からなり、画像形成層中に熱反応性化合物を含むマイクロカプセルが分散しており、マイクロカプセルの外部の画像形成層中に親水性化合物を含む平版印刷原版であって、マイクロカプセルのシェルがアルミニウムと錯体を形成できる官能基を有するポリマーからなることを特徴とする平版印刷原版。

【0010】

（１１）錯体を形成する官能基が、シェルのポリマーの側鎖に含まれている（１）に記載の平版印刷原版。

（１２）錯体を形成する官能基が、中間に一個の炭素原子が介在している二個のカルボニル基を含む（１）に記載の平版印刷原版。

（１３）錯体を形成する官能基が、非共有電子対を有する窒素原子を含む（１）

に記載の平版印刷原版。

(14) シェルのポリマーが、ウレタン結合またはウレア結合を含む主鎖を有する(1)に記載の平版印刷原版。

(15) シェルのポリマーが、錯体を形成する官能基を有するアルコール、フェノール、チオールまたはアミンと多価イソシアナートとの反応生成物である(1)に記載の平版印刷版の製版方法。

(16) 多価イソシアナートが、ポリオールとジイソシアナートとの付加物である(15)に記載の平版印刷原版。

(17) ジイソシアナートが、キシリレンジイソシアナートである(16)に記載の平版印刷原版。

(18) 熱反応性化合物が、ビニルエーテル基またはエポキシ基を有する重合性化合物であり、画像形成層がさらに感熱性酸前駆体を含む(1)に記載の平版印刷原版。

(19) 熱反応性化合物が、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物であり、画像形成層がさらに熱重合性化合物を含む(1)に記載の平版印刷原版。

(20) 画像形成層または任意に設けられる層が、光熱変換剤を含む(1)に記載の平版印刷原版。

【0011】

(2) 画像形成層並びにアルミニウム支持体からなり、画像形成層中に熱反応性化合物を含むマイクロカプセルが分散しており、マイクロカプセルの外部の画像形成層中に親水性化合物を含み、マイクロカプセルのシェルがアルミニウムと錯体を形成できる官能基を有するポリマーからなる平版印刷原版を画像状に加熱して、熱反応性化合物を反応させると共に、加熱した領域のマイクロカプセルを破壊し、マイクロカプセルのシェルとアルミニウム支持体のアルミニウムとで錯体を形成する工程；加熱していない領域の画像形成層を除去し、これにより露出したアルミニウム支持体表面を親水性領域、残存する画像形成層表面を疎水性領域として有する平版印刷版を製版する工程からなる平版印刷版の製版方法。

【0012】

(21) 錯体を形成する官能基が、シェルのポリマーの側鎖に含まれている(2

）に記載の平版印刷版の製版方法。

（22）錯体を形成する官能基が、中間に一個の炭素原子が介在している二個のカルボニル基を含む（2）に記載の平版印刷版の製版方法。

（23）錯体を形成する官能基が、非共有電子対を有する窒素原子を含む（2）に記載の平版印刷版の製版方法。

（24）シェルのポリマーがウレタン結合またはウレア結合を含む主鎖を有する（2）に記載の平版印刷版の製版方法。

（25）シェルのポリマーが、錯体を形成する官能基を有するアルコール、フェノール、チオールまたはアミンと多価イソシアナートとの反応生成物である（2）に記載の平版印刷版の製版方法。

（26）多価イソシアナートが、ポリオールとジイソシアナートとの付加物である（25）に記載の平版印刷版の製版方法。

（27）ジイソシアナートが、キシリレンジイソシアナートである（26）に記載の平版印刷版の製版方法。

（28）熱反応性化合物が、ビニルエーテル基またはエポキシ基を有する重合性化合物であり、画像形成層がさらに感熱性酸前駆体を含む（2）に記載の平版印刷版の製版方法。

（29）熱反応性化合物が、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物であり、画像形成層がさらに熱重合性化合物を含む（2）に記載の平版印刷版の製版方法。

（30）画像形成層または任意に設けられる層が、光熱変換剤を含み、平版印刷原版をレーザー光で走査して光熱変換により平版印刷原版を画像状に加熱する（2）に記載の平版印刷版の製版方法。

【0013】

（3）画像形成層並びにアルミニウム支持体からなり、画像形成層中に熱反応性化合物を含むマイクロカプセルが分散しており、マイクロカプセルの外部の画像形成層中に親水性化合物を含み、マイクロカプセルのシェルがアルミニウムと錯体を形成できる官能基を有するポリマーからなる平版印刷原版を画像状に加熱して、熱反応性化合物を反応させると共に、加熱した領域のマイクロカプセルを

破壊し、マイクロカプセルのシェルとアルミニウム支持体のアルミニウムとで錯体を形成する工程；平版印刷原版を印刷機に装着した状態で印刷機を稼働させ、湿し水、油性インク、または擦りにより加熱していない領域の画像形成層を除去し、これにより露出したアルミニウム支持体表面を親水性領域、残存する画像形成層表面を疎水性領域として有する平版印刷版を製版する工程；さらに湿し水と油性インクとを供給し、製版された平版印刷版で印刷する工程からなる平版印刷方法。

【0014】

(31) 錯体を形成する官能基が、シェルのポリマーの側鎖に含まれている (3) に記載の平版印刷方法。

(32) 錯体を形成する官能基が、中間に一個の炭素原子が介在している二個のカルボニル基を含む (3) に記載の平版印刷方法。

(33) 錯体を形成する官能基が、非共有電子対を有する窒素原子を含む (3) に記載の平版印刷方法。

(34) シェルのポリマーがウレタン結合またはウレア結合を含む主鎖を有する (3) に記載の平版印刷方法。

(35) シェルのポリマーが、錯体を形成する官能基を有するアルコール、フェノール、チオールまたはアミンと多価イソシアナートとの反応生成物である (3) に記載の平版印刷方法。

(36) 多価イソシアナートが、ポリオールとジイソシアナートとの付加物である (35) に記載の平版印刷方法。

(37) ジイソシアナートが、キシリレンジイソシアナートである (36) に記載の平版印刷方法。

(38) 熱反応性化合物が、ビニルエーテル基またはエポキシ基を有する重合性化合物であり、画像形成層がさらに感熱性酸前駆体を含む (3) に記載の平版印刷方法。

(39) 熱反応性化合物が、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物であり、画像形成層がさらに熱重合性化合物を含む (3) に記載の平版印刷方法。

(40) 画像形成層または任意に設けられる層が、光熱変換剤を含み、平版印刷

原版をレーザー光で走査して光熱変換により平版印刷原版を画像状に加熱する（3）に記載の平版印刷方法。

【0015】

【発明の効果】

本発明の平版印刷原版は、シェルポリマーがアルミニウムと錯体を形成できる官能基を有することを特徴とする。

画像形成前の平版印刷原版では、シェルポリマーとアルミニウム支持体とは親水性化合物によって隔離されている。平版印刷原版を画像状に加熱すると、加熱領域においてマイクロカプセル構造が破壊され、シェルポリマーとアルミニウム支持体とが接触して、ポリマーの官能基と支持体のアルミニウムとが錯体を形成する。従って、本発明では、熱反応性化合物を含むコアに加えて、シェルポリマーも画像形成反応に関与するため、加熱領域が強固な疎水性領域となる。

錯体を形成する反応は、従来技術で提案されている重合反応と異なり、空気中の酸素によって反応が阻害されることもない。

以上の結果、本発明の平版印刷原版を用いると、耐刷性が非常に高い平版印刷版を製版することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

[平版印刷原版の基本構成]

図1は、平版印刷原版の代表的な構成を示す断面模式図である。

図1に示すように、平版印刷原版は、アルミニウム支持体（1）および画像形成層（2）を有する。

図1に示す画像形成層（2）では、マイクロカプセル（21）が親水性バインダー（22）中に分散している。マイクロカプセル（21）は、コア（21c）とシェル（21s）とからなる。マイクロカプセル（21）のコア／シェル構造において、コア（21c）は熱反応性化合物を含み、シェル（21s）はポリマーからなる。図1に示す平版印刷原版では、コア（21c）は、さらに光熱変換剤（23）を含む。本発明では、親水性バインダー（22）が親水性基（-OH）を有し、シェル（21s）のポリマーがアルミニウムと錯体を形成できる官能

基 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$) を有する。

シェル (21s) の官能基 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$) とアルミニウム支持体 (1) とは、実質的に親水性バインダー (22) によって隔離されている。そのため、製版前の段階では、シェルポリマーの官能基と支持体のアルミニウムとは、ほとんど錯体を形成しない。

【0017】

[マイクロカプセルのシェル]

本発明の平版印刷原版では、マイクロカプセルのシェルが、アルミニウムと錯体を形成できる官能基を有するポリマーからなる。

アルミニウムと錯体を形成できる機能に関しては、形成されるアルミニウム錯体の 25℃ におけるアルミニウム錯体安定度定数の常用対数値が、3 以上となることが好ましく、5 以上となることがさらに好ましく、8 以上となることが最も好ましい。

アルミニウム錯体安定度定数については、各種文献、例えば、グレゴリー・H・ロビンソン (Gregory H. Robinson) 編「Coordination Chemistry of Aluminum」(米国) ブイシーエイチ・パブリッシャーズ・インク (VCH Publishers, Inc) 1993 年、89～103 頁に記載がある。

【0018】

上記文献にアルミニウム錯体安定度定数が記載されている化合物は低分子化合物である。一方、本発明でアルミニウムと錯体を形成できる官能基を導入する化合物は、高分子化合物 (シェルポリマー) である。従って、上記文献に記載されている低分子化合物に相当する部分構造を、シェルポリマーに導入すればよい。具体的には、シェルポリマーの分子構造に、上記低分子化合物から炭素原子に結合している水素原子またはヒドロキシル基 (カルボキシル基中の $-\text{OH}$ を含む) を一個または二個除いた原子団に相当する一価または二価の基を置換基または連結基として加えればよい。

【0019】

アルミニウムと錯体を形成する官能基は、マイクロカプセルの表面部分に存在することが好ましい。そのために、アルミニウムと錯体を形成する官能基は、シ

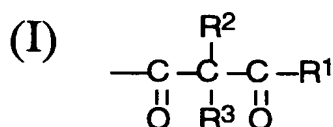
エルポリマーの主鎖よりも、側鎖に含まれている方が好ましい。

アルミニウムと錯体を形成する官能基は、中間に一個の炭素原子が介在している二個のカルボニル基、または非共有電子対を有する窒素原子を含むことが好ましい。

中間に一個の炭素原子が介在している二個のカルボニル基を含む官能基は、下記式 (I) で表されることが好ましい。

【0020】

【化1】



【0021】

式 (I) において、 R^1 は、脂肪族基、芳香族基、複素環基または $-\text{O}-\text{R}^4$ であって、 R^4 は、水素原子または脂肪族基である。 R^1 は、脂肪族基であることが好ましい。 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子または脂肪族基である。 R^2 および R^3 は、水素原子であることが好ましい。

【0022】

本明細書において、脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1乃至30であることが好ましく、1乃至20であることがより好ましく、1乃至15であることがさらに好ましく、1乃至10であることがさらにまた好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。

脂肪族基は置換基を有していてもよい。

置換基の例には、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、メルカプト、ホルミル、アミノ、アンモニオ、カルボキシル、カルバモイル、カルバモイルオキシ、スルホ、ウレイド、スルフィナモイル、スルファモイル、シリル、ヒドロキシシリル、ホスホノ、シアノ、ニトロ、芳香族基、複素環基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(-\text{R})_2$ 、 $-\text{N}$

$+ \text{H}_2 - \text{R}$ 、 $-\text{N}^+ \text{H} (-\text{R})_2$ 、 $-\text{N}^+ (-\text{R})_3$ 、 $-\text{CO}_2 - \text{R}$ 、 $-\text{S} - \text{C}$
 $\text{O} - \text{R}$ 、 $-\text{CO} - \text{NH} - \text{R}$ 、 $-\text{CO} - \text{N} (-\text{R})_2$ 、 $-\text{CO}_2 - \text{NH} - \text{R}$ 、 $-\text{C}$
 $\text{O}_2 - \text{N} (-\text{R})_2$ 、 $-\text{NH} - \text{CO} - \text{R}$ 、 $-\text{N} (-\text{R}) - \text{CO} - \text{R}$ 、 $-\text{SO} - \text{R}$
 $、-\text{SO}_2 - \text{R}$ 、 $-\text{SO}_3 - \text{R}$ 、 $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{R}$ 、 $-\text{NH} - \text{CO} - \text{N} (-\text{R})_2$ 、 $-\text{N} (-\text{R}) - \text{CO} - \text{NH} - \text{R}$ 、 $-\text{N} (-\text{R}) - \text{CO} - \text{N} (-\text{R})_2$
 $、-\text{NH} - \text{CO}_2 - \text{R}$ 、 $-\text{N} (-\text{R}) - \text{CO}_2 - \text{R}$ 、 $-\text{SO} - \text{NH} - \text{R}$ 、 $-\text{SO}$
 $-\text{N} (-\text{R})_2$ 、 $-\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{R}$ 、 $-\text{SO}_2 - \text{N} (-\text{R})_2$ 、 $-\text{SO}_2 - \text{N}$
 $\text{H} - \text{SO}_2 - \text{R}$ 、 $-\text{CO} - \text{NH} - \text{SO}_2 - \text{R}$ 、 $-\text{Si} (-\text{O} - \text{R})_3$ 、 $-\text{P} (=$
 $\text{O}) (-\text{OH}) (-\text{O} - \text{R})$ および $-\text{P} (= \text{O}) (-\text{O} - \text{R})_2$ が含まれる。上
 記 $-\text{CO}_2 -$ は、 $-\text{CO} - \text{O} -$ または $-\text{O} - \text{CO} -$ を意味する。上記 $-\text{SO}_3 -$
 は、 $-\text{SO}_2 - \text{O} -$ または $-\text{O} - \text{SO}_2 -$ を意味する。上記 R は、それぞれ、脂
 肪族基、芳香族基または複素環基である。同一の基に含まれる複数の R は、互い
 に異なってもよい。カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノおよ
 びリン酸エステル基は、水素原子が解離していても、塩の状態になっていてもよ
 い。

【0023】

本明細書において、芳香族基の炭素原子数は、6 乃至 30 であることが好まし
 く、6 乃至 20 であることがさらに好ましく、6 乃至 15 であることが最も好ま
 しい。

芳香族基は置換基を有していてもよい。

置換基の例には、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、メル
 カプト、ホルミル、アミノ、アンモニオ、カルボキシル、カルバモイル、カルバ
 モイルオキシ、スルホ、ウレイド、スルフィナモイル、スルファモイル、シリル
 、ヒドロキシシリル、ホスホノ、シアノ、ニトロ、脂肪族基、芳香族基、複素環
 基、 $-\text{O} - \text{R}$ 、 $-\text{S} - \text{R}$ 、 $-\text{S} - \text{S} - \text{R}$ 、 $-\text{CO} - \text{R}$ 、 $-\text{NH} - \text{R}$ 、 $-\text{N} (-\text{R})$
 $_2$ 、 $-\text{N}^+ \text{H}_2 - \text{R}$ 、 $-\text{N}^+ \text{H} (-\text{R})_2$ 、 $-\text{N}^+ (-\text{R})_3$ 、 $-\text{CO}_2 - \text{R}$
 $、-\text{S} - \text{CO} - \text{R}$ 、 $-\text{CO} - \text{NH} - \text{R}$ 、 $-\text{CO} - \text{N} (-\text{R})_2$ 、 $-\text{CO}_2 - \text{NH}$
 $-\text{R}$ 、 $-\text{CO}_2 - \text{N} (-\text{R})_2$ 、 $-\text{NH} - \text{CO} - \text{R}$ 、 $-\text{N} (-\text{R}) - \text{CO} - \text{R}$ 、
 $-\text{SO} - \text{R}$ 、 $-\text{SO}_2 - \text{R}$ 、 $-\text{SO}_3 - \text{R}$ 、 $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{R}$ 、 $-\text{NH} -$

$\text{CO-N}(-\text{R})_2$ 、 $-\text{N}(-\text{R})-\text{CO-NH-R}$ 、 $-\text{N}(-\text{R})-\text{CO-N}(-\text{R})_2$ 、 $-\text{NH-CO}_2-\text{R}$ 、 $-\text{N}(-\text{R})-\text{CO}_2-\text{R}$ 、 $-\text{SO-NH-R}$ 、 $-\text{SO-N}(-\text{R})_2$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NH-R}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N}(-\text{R})_2$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NH-SO}_2-\text{R}$ 、 $-\text{CO-NH-SO}_2-\text{R}$ 、 $-\text{Si}(-\text{O-R})_3$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})(-\text{O-R})$ および $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O-R})_2$ が含まれる。上記 $-\text{CO}_2-$ は、 $-\text{CO-O-}$ または $-\text{O-CO-}$ を意味する。上記 $-\text{SO}_3-$ は、 $-\text{SO}_2-\text{O-}$ または $-\text{O-SO}_2-$ を意味する。上記 R は、それぞれ、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。同一の基に含まれる複数の R は、互いに異なってもよい。カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノおよびリン酸エステル基は、水素原子が解離していても、塩の状態になっていてもよい。

【0024】

本明細書において、複素環基の炭素原子数は、1乃至30であることが好ましく、1乃至20であることがより好ましく、1乃至15であることがさらに好ましく、1乃至10であることがさらにまた好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。

複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、芳香族基の置換基の例と同様である。

【0025】

非共有電子対を有する窒素原子は、アミノ基、置換アミノ基または芳香族性複素環に含まれていることが好ましい。置換アミノ基の置換基は、脂肪族基または芳香族基が好ましく、脂肪族基がさらに好ましく、アルキル基または置換アルキル基が最も好ましい。

非共有電子対を有する窒素原子は、芳香族性複素環に含まれていることが好ましい。芳香族性複素環は、5員環または6員環であることが好ましい。非共有電子対を有する窒素原子を含む芳香族性複素環（単環）の例には、ピロール環、ピリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環およびトリアジン環が

含まれる。

芳香族性複素環に、芳香族環、他の複素環あるいは脂肪族環が縮合してもよい。縮合環の例には、インドール環、カルバゾール環、アザインドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズイソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、フェナントロリン環およびプテリジン環が含まれる。

【0026】

上記芳香族性複素環およびその縮合環は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、前述した芳香族基の置換基の例と同様である。

非共有電子対を有する窒素原子を含む官能基は、上記芳香族性複素環およびその縮合環の炭素原子に結合している水素原子を一個除いた原子団に相当する一価の基であることが好ましい。

【0027】

シェルポリマーの主鎖は、付加重合型のポリマーよりも縮合重合型のポリマーの方が好ましく、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステルまたはポリアミド、あるいはそれらのコポリマーまたは混合物が好ましく、ポリウレタンまたはポリウレア、あるいはそれらのコポリマーまたは混合物がさらに好ましい。

ポリウレタンはウレタン結合 ($-NH-CO-O-$) を主鎖に含むポリマーであり、ポリウレアはウレア結合 ($-NH-CO-NH-$) を主鎖に含むポリマーであり、ポリエステルはエステル結合 ($-CO-O-$) を主鎖に含むポリマーであり、ポリアミドはアミド結合 ($-CO-NH-$) を主鎖に含むポリマーであり、コポリマーは二種類以上の結合を主鎖に含むポリマーである。

【0028】

ポリウレタン、ポリウレアおよびそれらのコポリマーは、ポリオールまたはポリアミンと多価イソシアナートとの反応により合成することができる。また、多価イソシアナートの加水分解により生成した多価アミンと、多価イソシアナートとの縮合反応により合成することもできる。マイクロカプセルのシェルポリマーとしての合成反応においては、まず、 n 価のポリオール 1 モルに対して、多価イ

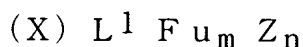
ソシアナート n モルを反応させた付加物 (adduct) を中間体として合成し、次に付加物を反応させてシェルポリマーを合成することが好ましい。なお、実際の反応においては、 n 価のポリオール 1 モルに対して、過剰量の (n モルより多くの) 多価イソシアナートを反応系に加える場合が多い。ポリオールに加えて、求核性基 (例、ヒドロキシル、メルカプト、アミノ) を有する求核性化合物 (例、アルコール、フェノール、チオール、アミン) を多価イソシアナートと反応させる場合もある。また、ポリオールと多価イソシアナートとの付加物に、求核性化合物を反応させて一部を変性させてから、シェルポリマーを合成する場合もある。アルコールは、末端にヒドロキシル基を有するポリマー (アルミニウムと錯体を形成する官能基を導入する場合は、錯体を形成する官能基とヒドロキシル基とを有する高分子化合物) であってもよい。

【0029】

本発明において、アルミニウムと錯体を形成する官能基は、多価イソシアナートよりもポリオールまたはポリオールと共に用いる求核性化合物に導入し、それを多価イソシアナートと反応させてイソシアナート付加物を合成し、その付加物を反応させてシェルポリマーを合成することが最も好ましい。

シェルポリマーの合成に用いるアルミニウムと錯体を形成する官能基を含む化合物は、下記式 (X) で定義されることが好ましい。

【0030】



式 (X) において、 L^1 は、 $m+n$ 価の連結基であり； m および n は、それぞれ独立に、1 乃至 100 の整数であり； $F u$ は、アルミニウムと錯体を形成する官能基であり；そして、 Z は、求核性基である。

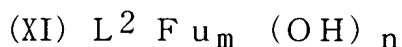
L^1 は、二価以上の脂肪族基、二価以上の芳香族基、二価以上の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N<$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。

m および n は、それぞれ独立に、1 乃至 50 の整数であることが好ましく、1 乃至 20 の整数であることがより好ましく、1 乃至 10 の整数であることがさらに好ましく、1 乃至 5 の整数であることが最も好ましい。

Zは、OH、SHまたはNH₂であることが好ましく、OHまたはNH₂であることがさらに好ましく、OHであることが最も好ましい。

【0031】

アルミニウムと錯体を形成する官能基を含む化合物は、下記式 (XI) で定義されるアルコール、フェノールまたはポリオールであることがさらに好ましい。



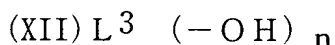
式 (XI) において、L² は、m + n 価の連結基であり；m および n は、それぞれ独立に、1 乃至 50 の整数であり；そして、F u は、中間に一個の炭素原子が介在している二個のカルボニル基を含む一価の基、または非共有電子対を有する窒素原子を含む一価の基である。

【0032】

アルミニウムと錯体を形成する官能基を含む化合物を、二種類以上併用してもよい。

アルミニウムと錯体を形成する官能基を含む化合物と他のポリオールとを併用して、多価イソシアナートとの付加物を形成することもできる。アルミニウムと錯体を形成する官能基を含む化合物と多価イソシアナートとの付加物および他のポリオールと多価イソシアナートとの付加物を併用することもできる。また、他のポリオールと多価イソシアナートとの付加物とアルミニウムと錯体を形成する官能基を含む化合物とを反応させて、アルミニウムと錯体を形成する官能基を含む付加物を合成（付加物を変性）してもよい。

アルミニウムと錯体を形成する官能基を含む化合物と併用するポリオールは、下記式 (XII) で定義される三官能以上のポリオールであることが好ましい。



式 (XII) において、L³ は n 価の連結基であり、n は 3 以上の整数である。

【0033】

L³ は、三価以上の脂肪族基、三価以上の芳香族基、あるいはそれらとアルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、二価の複素環基、-O-、-S-、-NH-、-CO-、-SO-または-SO₂-との組み合わせであることが好ましい。

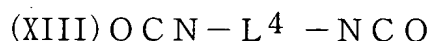
脂肪族基、芳香族基および複素環基の定義および例は、前述した通りである。

【0034】

アルミニウムと錯体を形成する官能基を含む化合物またはポリオールに加えて、多価アミンをシェルポリマーの形成に使用してもよい。多価アミンは、水溶性であることが好ましい。多価アミンの例には、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンおよびテトラエチレンペンタミンが含まれる。

【0035】

多価イソシアナートは、下記式(XIII)で定義されるジイソシアナートであることが好ましい。



式(XIII)において、 L^4 は、二価の連結基である。 L^4 は、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の基であることが好ましい。アルキレン基とアリーレン基との組み合わせからなる二価の連結基が特に好ましい。

アルキレン基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

置換アルキレン基および置換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、オキソ(=O)、チオ(=S)、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

アリーレン基は、フェニレンであることが好ましく、p-フェニレンであることが最も好ましい。

置換アリーレン基および置換アリール基の置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

【0036】

ジイソシアナートの例には、キシリレンジイソシアナート(例、m-キシリレ

ンジイソシアナート、p-キシリレンジイソシアナート)、4-クロロ-m-キシリレンジイソシアナート、2-メチル-m-キシリレンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート(例、m-フェニレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート)、トルイレンジイソシアナート(例、2,6-トルイレンジイソシアナート、2,4-トルイレンジイソシアナート)、ナフタレンジイソシアナート(例、ナフタレン-1,4-ジイソシアナート)、イソホロンジイソシアナート、アルキレンジイソシアナート(例、トリメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、プロピレン-1,2-ジイソシアナート、ブチレン-1,2-ジイソシアナート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアナート、シクロヘキシレン-1,3-ジイソシアナート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-1,4-ジイソシアナート、1,4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、3,3'-ジメトキシビフェニルジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアナートおよびジンジイソシアナートが含まれる。

【0037】

キシリレンジイソシアナートおよびトルイレンジイソシアナートが好ましく、キシリレンジイソシアナートがさらに好ましく、m-キシリレンジイソシアナートが特に好ましい。

二種類以上のジイソシアナートを併用してもよい。

【0038】

前述したように、ポリオールと多価イソシアナートとを反応させた付加物(adduct)を中間体(またはプレポリマー)として合成し、次に付加物を反応させてシェルポリマーを合成することが好ましい。

付加物の合成反応におけるポリオール/多価イソシアナートの質量比は、1/100乃至80/100であることが好ましく、5/100乃至50/100であることがさらに好ましい。

ポリオールと多価イソシアナートとは、有機溶媒中で加熱することにより反応させることができる。触媒を使用しない場合、加熱温度は50乃至100℃が好ましい。触媒を使用する場合は、比較的低い温度（40乃至70℃）でも反応が進行する。触媒の例には、オクチル酸第1錫、ジブチル錫ジラウリレートおよびジブチル錫ジアセテートが含まれる。

有機溶媒は、活性水素を含まない液体である（すなわち、アルコール、フェノールやアミンではない）ことが好ましい。有機溶媒の例には、エステル（例、酢酸エチル）、ハロゲン化炭化水素（例、クロロホルム）、エーテル（例、テトラヒドロフラン）、ケトン（例、アセトン）、ニトリル（例、アセトニトリル）および炭化水素（例、トルエン）が含まれる。

【0039】

[マイクロカプセルのコア]

マイクロカプセルのコアは、熱反応性化合物からなる。

熱反応性化合物は、重合性基を有することが好ましい。重合性化合物は、ポリマー（重合性基を架橋性官能基として有する架橋性ポリマー）であってもよい。

重合性化合物は、二個以上の重合性官能基を有することが好ましい。

重合性化合物の重合性官能基は、加熱することにより重合反応する。また、重合反応を促進する化合物（例えば、酸）の感熱性前駆体と、重合性化合物（例えば、ビニルエーテル化合物や環状エーテル化合物）とを併用してもよい。さらに、熱重合開始剤（ラジカル前駆体）と、重合性化合物（エチレン性不飽和重合性化合物）とを併用してもよい。

感熱性酸前駆体と、ビニルエーテルまたは環状エーテルとの組み合わせについては、特開2001-277740号、同2002-46361号および同2002-29162号の各公報に記載がある。

熱重合開始剤（熱ラジカル発生剤）とエチレン性不飽和重合性化合物との組み合わせについては、特開2002-137562号公報に記載がある。

【0040】

環状エーテル化合物の環状エーテルは、三員環のエポキシ基であることが好ましい。複数の環状エーテル基を有する化合物が好ましい。市販のエポキシ化合物

またはエポキシ樹脂を用いてもよい。

ビニルエーテル化合物も、複数のビニルエーテル基を有することが好ましい。
 ビニルエーテル化合物は、下記式 (XIV) で表されることが好ましい。



【0041】

式 (XIV) において、 L^5 は m 価の連結基であり、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基であり、そして、 m は 2 以上の整数である。

m が 2 の場合、 L^5 は、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、二価の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。

アルキレン基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。アルキレン基の炭素原子数は、1 乃至 20 であることが好ましく、1 乃至 15 であることがより好ましく、1 乃至 10 であることがさらに好ましく、1 乃至 8 であることが最も好ましい。

置換アルキレン基および置換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

アリーレン基は、フェニレンであることが好ましく、 p -フェニレンであることが最も好ましい。

二価の複素環基は、置換基を有していてもよい。

置換アリーレン基、置換アリール基および置換複素環基の置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

【0042】

m が 3 以上の場合、 L^5 は、三価以上の脂肪族基、三価以上の芳香族基、三価以上の複素環基、あるいはそれらとアルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、二価の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ との組み合わせであることが好ましい。

三価以上の脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

芳香族基は、ベンゼン環残基であることが好ましい。芳香族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

複素環基は、置換基を有していてもよい。複素環基の置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

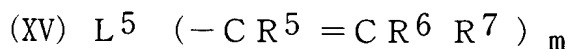
L⁵ は、m個の繰り返し単位からなるポリマーの主鎖を構成してもよい。

【0043】

R⁵、R⁶ および R⁷ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることがより好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至3のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子またはメチルであることがさらにまた好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0044】

エチレン性不飽和重合性化合物も、複数のエチレン性不飽和基を有することが好ましい。エチレン性不飽和重合性化合物は、下記式 (XV) で表されることが好ましい。



【0045】

式 (XV) において、L⁵ はm価の連結基であり、R⁵、R⁶ および R⁷ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基であり、そして、mは2以上の整数である。

L⁵、R⁵、R⁶ および R⁷ の定義は、式 (XIV) と同様である。

【0046】

[熱重合開始剤]

熱反応性化合物が、エチレン性不飽和基のようなラジカル重合性基を有する場合、画像形成層は、さらに熱重合開始剤を含むことが好ましい。

熱重合開始剤は、熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進させる化合物である。熱重合開始剤の例には、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ化合物、アジド化合物、キノンジアジド化合物およびメタロセン化合物が含まれる。オニウム塩（例、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩）が好ましく、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩およびスルホニウム塩が特に好ましい。

二種類以上の熱重合開始剤を併用してもよい。

熱重合開始剤（熱ラジカル発生剤）については、特開 2002-137562 号公報に記載がある。

熱重合開始剤の添加量は、画像形成層全固形分の 0.1 乃至 50 質量%が好ましく、0.5 乃至 30 質量%がさらに好ましく、1 乃至 20 質量%が最も好ましい。

熱重合開始剤は、マイクロカプセルに添加することができる。熱重合開始剤をマイクロカプセルに添加する場合は、熱重合性開始剤は水不溶性であることが好ましい。熱重合開始剤をマイクロカプセルに添加しない場合は、熱重合性開始剤は水溶性であることが好ましい。

【0047】

[感熱性酸発生剤]

熱反応性化合物がビニルオキシ基またはエポキシ基のようなカチオン重合性基を有する場合、画像形成層は、さらに感熱性酸発生剤を含むことが好ましい。

感熱性酸発生剤は、加熱すると酸を発生する化合物からなる。発生した酸は、ビニルオキシ基またはエポキシ基の重合反応を開始もしくは促進する。

感熱性酸発生剤は、オニウム塩であることが好ましい。

【0048】

感熱性酸発生剤の例には、ジアゾニウム塩 (S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980) に記載)、アンモニウム塩 (米国特許第 4 0 6 9 0 5 5 号、同 4 0 6 9 0 5 6 号、同再発行 2 7 9 9 2 号の各明細書および特開平 4 - 3 6 5 0 4 9 号公報に記載)、ホスホニウム塩 (D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4 0 6 9 0 5 5 号、同 4 0 6 9 0 5 6 号の各明細書に記載)、ヨードニウム塩 (J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許 1 0 4 1 4 3 号、米国特許第 3 3 9 0 4 9 号、同 4 1 0 2 0 1 号の各明細書、特開平 2 - 1 5 0 8 4 8 号、同 2 - 2 9 6 5 1 4 号の各公報に記載)、スルホニウム塩 (J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許 3 7 0 6 9 3 号、同 3 9 0 2 1 1 4 号、同 2 3 3 5 6 7 号、同 2 9 7 4 4 3 号、同 2 9 7 4 4 2 号、米国特許第 4 9 3 3 3 7 7 号、同 1 6 1 8 1 1 号、同 4 1 0 2 0 1 号、同 3 3 9 0 4 9 号、同 4 7 6 0 0 1 3 号、同 4 7 3 4 4 4 4 号、同 2 8 3 3 8 2 7 号、独国特許第 2 9 0 4 6 2 6 号、同 3 6 0 4 5 8 0 号、同 3 6 0 4 5 8 1 号の各明細書に記載)、セレノニウム塩 (J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) に記載)、およびアルソニウム塩 (C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載) が含まれる。

【 0 0 4 9 】

オニウム塩の対アニオンの例には、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- および SbF_6^- が含まれる。

二種類以上の感熱性酸発生剤を併用してもよい。

感熱性酸発生剤の添加量は、画像形成層全固形分の 0. 0 1 乃至 2 0 質量% が好ましく、0. 1 乃至 1 0 質量% がさらに好ましい。

【0050】

[疎水性ポリマー]

熱反応性化合物がモノマーである場合、疎水性ポリマーを、熱反応性化合物のバインダーとして機能させることができる。熱反応性化合物がポリマーである場合は、熱反応性化合物そのものが、疎水性ポリマーとして機能できる。

疎水性ポリマーの主鎖は、炭化水素（ポリオレフィン）、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエーテルおよびそれらの組み合わせから選ばれることが好ましい。炭化水素またはポリウレタンを含む主鎖が特に好ましい。

【0051】

疎水性ポリマーの主鎖は、置換基を有することができる。置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル、メルカプト、カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノ、リン酸エステル基、シアノ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-O-R$ 、 $-S-R$ 、 $-CO-R$ 、 $-NH-R$ 、 $-N(-R)_2$ 、 $-N^+(-R)_3$ 、 $-CO-O-R$ 、 $-O-CO-R$ 、 $-CO-NH-R$ 、 $-NH-CO-R$ および $-P(=O)(-O-R)_2$ が含まれる。上記Rは、それぞれ、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。カルボキシル、スルホ、硫酸エステル基、ホスホノおよびリン酸エステル基は、水素原子が解離していても、塩の状態になっていてもよい。

主鎖の複数の置換基が結合して、脂肪族環または複素環を形成してもよい。形成される環は、主鎖とスピロ結合の関係になっていてもよい。形成される環は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、上記主鎖の置換基に加えて、オキソ（ $=O$ ）が含まれる。

【0052】

疎水性ポリマーの分子量は、質量平均で、5百乃至100万であることが好ましく、千乃至50万であることがより好ましく、2千乃至20万であることがさらに好ましく、5千乃至10万であることが最も好ましい。

熱反応性化合物とは別に疎水性ポリマーを用いる場合、疎水性ポリマーは、画像形成層に5乃至90質量%含まれていることが好ましく、30乃至80質量%

含まれていることがさらに好ましい。

【0053】

[マイクロカプセルの製造]

マイクロカプセルは、公知のコアセルベーション法（米国特許第2800457号、同2800458号の各明細書記載）、界面重合法（英国特許第990443号、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-711号の各公報記載）、ポリマー析出法（米国特許第3418250号、同3660304号の各明細書記載）、イソシアナート・ポリオール壁形成法（米国特許第3796669号明細書記載）、イソシアナート壁形成法（米国特許第3914511号明細書記載）、尿素・ホルムアルデヒド壁もしくは尿素・ホルムアルデヒド・レゾルシノール壁形成法（米国特許第4001140号、同4087376号、同4089802号の各明細書記載）、メラミン・ホルムアルデヒド壁もしくはヒドロキシセルロース壁形成法（米国特許第4025445号明細書記載）、モノマー重合によるin situ 法（特公昭36-9163号、同51-9079号の各明細書記載）、スプレードライニング法（英国特許第930422号、米国特許第3111407号の各明細書記載）、あるいは電解分散冷却法（英国特許第952807号、同967074号の各明細書記載）により製造できる。

【0054】

マイクロカプセルの平均粒径は、0.01乃至20 μm が好ましく、0.05乃至2.0 μm がさらに好ましく、0.10乃至1.0 μm が最も好ましい。

二種類以上のマイクロカプセルを併用してもよい。

マイクロカプセルの画像形成層への添加量は、固形分換算で、10乃至95質量%であることが好ましく、15乃至90質量%であることがさらに好ましい。

【0055】

[親水性化合物]

本発明では、親水性化合物を、マイクロカプセルのシェルのアルミニウムと錯体を形成する官能基と、アルミニウム支持体とを隔離する目的で用いる。

親水性化合物として、親水性ポリマーを用いることができる。親水性ポリマー

は、マイクロカプセルのバインダーとしても機能することができる。

親水性ポリマーの親水性基は、ヒドロキシル、カルボキシル、スルホ、アミノまたはアミド結合が好ましい。カルボキシルおよびスルホは、塩の状態であってもよい。

親水性ポリマーとしては、様々な天然または半合成ポリマーあるいは合成ポリマーが使用できる。

天然または半合成ポリマーとしては、多糖類（例、アラビアゴム、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、そのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム）またはタンパク質（例、カゼイン、ゼラチン）を用いることができる。

【0056】

ヒドロキシルを親水性基として有する合成ポリマーの例には、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリヒドロキシプロピルアクリレート、ポリヒドロキシブチルメタクリレート、ポリヒドロキシブチルアクリレート、ポリアリルアルコール、ポリビニルアルコールおよびポリ-N-メチロールアクリルアミドが含まれる。

カルボキシルを親水性基として有する合成ポリマーの例には、ポリマレイン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸およびそれらの塩が含まれる。

その他の親水性基（例、アミノ、多数のエーテル結合、親水性複素環基、アミド結合、スルホ）を有する合成ポリマーの例には、ポリエチレングリコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリ-N, N-ジメチルアクリルアミド、ポリ-N-アクリロイルモルホリン、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリ-2-エチル-2-オキサゾリンおよびポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩が含まれる。

【0057】

親水性合成ポリマーの繰り返し単位を二種類以上有するコポリマーを用いてもよい。親水性合成ポリマーの繰り返し単位と、疎水性合成ポリマー（例、ポリ酢

酸ビニル、ポリスチレン) の繰り返し単位とを含むコポリマーを用いてもよい。コポリマーの例には、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーおよびビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマー (ポリ酢酸ビニルの部分ケン化ポリマー) が含まれる。ポリ酢酸ビニルの部分ケン化により、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーを合成する場合は、ケン化度は60%以上であることが好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。

二種類以上の親水性ポリマーを併用してもよい。

画像形成層中に親水性ポリマーは、2乃至40質量%含まれることが好ましく、3乃至30質量%含まれることがさらに好ましい。

【0058】

親水性ポリマーに代えて、または親水性ポリマーに加えて低分子量の (ポリマーではない) 親水性化合物を用いてもよい。

低分子量の親水性化合物としては、界面活性剤を好ましく用いることができる。界面活性剤は、ノニオン界面活性剤 (特開昭62-251740号、特開平3-208514号の各公報記載)、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤 (特開平2-195356号公報記載)、両性界面活性剤 (特開昭59-121044号、特開平4-13149号の各公報記載) あるいは含フッ素界面活性剤を用いることができる。

低分子量の親水性化合物は、画像形成層に0.05乃至15質量%含まれることが好ましく、0.1乃至5質量%含まれることがさらに好ましい。

【0059】

[光熱変換剤]

光熱変換剤は、光を吸収し、光エネルギーを熱エネルギーに変換して、発熱する機能を有する物質である。

光熱変換剤は、マイクロカプセルの内部に存在させることができる。光熱変換剤をマイクロカプセルの外部 (親水性バインダー中) に添加してもよい。

光熱変換剤が吸収する光の波長 (最大吸収波長) は、700nm以上 (赤外光) であることが特に好ましい。赤外光を吸収できる顔料、染料または金属微粒子を、光熱変換剤として好ましく用いることができる。

【0060】

赤外吸収顔料については、カラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載がある。

特に好ましい赤外吸収顔料は、カーボンブラックである。

赤外吸収顔料をマイクロカプセルの内部に添加する場合は、顔料に疎水化(親油化)処理を行うことができる。疎水化処理としては、親油性樹脂を顔料表面にコートする方法がある。

赤外吸収顔料を親水性ポリマー中に分散させる場合は、顔料に親水化処理を行うことができる。親水化処理としては、親水性樹脂を顔料表面にコートする方法、界面活性剤を顔料表面に付着させる方法、あるいは、反応性物質(例、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤、エポキシ化合物、イソシアナート化合物)を顔料表面に結合させる方法を採用できる。

顔料の粒径は、0.01乃至1 μm であることが好ましく、0.01乃至0.5 μm であることがさらに好ましい。

顔料を親水性ポリマー中に分散させる場合、インク製造やトナー製造に用いられる公知の分散技術が適用できる。

【0061】

赤外吸収染料については、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊、「化学工業」1986年5月号P. 45~51の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2.3項(1990)シーエムシーに記載がある。

好ましい赤外吸収染料は、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料(特開昭58-112793号、同58-224793号、同59-48187号、同59-73996号、同60-52940号、同60-63744号の各公報記載)、アントラキノン染料、フタロシアニン染料(特開平11-235883号公報記載)、スクアリリウム染料(特開昭58-112792号公報記載)、ピリリウム染料(米国特許第3881924号、同42

83475号の各明細書、特開昭57-142645号、同58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号、特公平5-13514号、同5-19702号の各公報記載）、カルボニウム染料、キノンイミン染料およびメチン染料（特開昭58-173696号、同58-181690号、同58-194595号の各公報記載）である。

【0062】

赤外吸収染料については、米国特許第4756993号、同5156938号の各明細書および特開平10-268512号公報にも記載がある。

市販の赤外吸収染料（例えば、エポライトIII-178、エポライトIII-130、エポライトIII-125、エポリン社製）を用いてもよい。

メチン染料がさらに好ましく、シアニン染料（英国特許第434875号、米国特許第4973572号の各明細書、特開昭58-125246号、同59-84356号、同59-216146号、同60-78787号の各公報記載）が最も好ましい。シアニン染料は、下記式で定義される。



上記式において、Bsは、塩基性核であり；Boは、塩基性核のオニウム体であり；そして、Loは、奇数個のメチンからなるメチン鎖である。

赤外吸収染料の場合、Loは、7個のメチンからなるメチン鎖であることが好ましい。

【0063】

赤外吸収染料を画像形成層の親水性ポリマー中に添加する場合は、親水性の染料を用いることが好ましい。

一方、赤外吸収染料をマイクロカプセル内に添加する場合は、比較的疎水性の染料を用いることが好ましい。

【0064】

金属は、一般に自己発熱性を有している。従って、赤外、可視または紫外領域に吸収をもつ金属、特に赤外領域に吸収をもつ金属は、光熱変換機能を有している。

金属微粒子を構成する金属は、光照射によって熱融着することが好ましい。具体的には、融点が1000℃以下であることが好ましい。

金属微粒子を構成する金属としては、Si、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、In、Sn、W、Te、Pb、Ge、Re、Sbおよびそれらの合金が好ましく、Re、Sb、Te、Ag、Au、Cu、Ge、PbおよびSnがより好ましく、Ag、Au、Cu、Sb、GeおよびPbがさらに好ましく、Ag、AuおよびCuが最も好ましい。

【0065】

合金の場合、低融点金属（例、Re、Sb、Te、Au、Ag、Cu、Ge、Pb、Sn）と、自己発熱性が高い金属（例、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、W、Ge）とを組み合わせることもできる。また、光吸収が大きい金属（例、Ag、Pt、Pd）の微粒子と他の金属の微粒子とを組み合わせることもできる。

金属微粒子は、表面を親水性化処理することによって、親水性ポリマー中に分散することが好ましい。表面親水性化処理としては、親水性物質（例、界面活性剤）による表面処理、親水性物質との表面化学反応、あるいは親水性ポリマー被膜の形成のような手段を採用できる。保護コロイド性の親水性高分子皮膜を設けるなどの方法を用いることができる。親水性物質との表面化学反応が好ましく、表面シリケート処理が最も好ましい。鉄微粒子の表面シリケート処理では、70℃のケイ酸ナトリウム（3%）水溶液に鉄微粒子を30秒浸漬する方法によって表面を十分に親水性化することができる。他の金属微粒子も同様の方法で表面シリケート処理を行うことができる。

金属微粒子に代えて、金属酸化物微粒子または金属硫化物微粒子を用いることもできる。

微粒子の粒径は、10 μm 以下であることが好ましく、0.003乃至5 μm であることがさらに好ましく、0.01乃至3 μm であることが最も好ましい。

光熱変換剤の画像形成層への添加量は、5乃至50質量%であることが好ましく、7乃至40質量%であることがさらに好ましく、10乃至30質量%である

ことが最も好ましい。

【0066】

[画像形成層の他の任意成分]

画像形成層には、画像形成後の画像部と非画像部との区別を目的として、着色剤を添加することができる。着色剤としては、可視領域に大きな吸収を有する染料または顔料を用いる。着色剤の例には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）およびメチレンブルー（CI52015）が含まれる。着色剤として用いられる染料については、特開昭62-293247号公報に記載がある。酸化チタンのような無機顔料も着色剤として用いることができる。

着色剤の添加量は、画像形成層の0.01乃至10質量%であることが好ましい。

【0067】

画像形成層に無機微粒子を添加してもよい。微粒子を構成する無機化合物は、酸化物（例、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、二酸化チタン）または金属塩（例、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウム）が好ましい。

無機微粒子の平均粒径は、5nm乃至10 μ mが好ましく、10nm乃至1 μ mがさらに好ましい。

無機微粒子は、画像形成層に1.0乃至70質量%含まれることが好ましく、5.0乃至50質量%含まれることがさらに好ましい。

【0068】

画像形成層に柔軟性を付与するため、可塑剤を添加してもよい。可塑剤の例には、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、

リン酸トリブチル、リン酸トリオクチルおよびオレイン酸テトラヒドロフルフリルが含まれる。

可塑剤の画像形成層への添加量は、0.1乃至50質量%であることが好ましく、1乃至30質量%であることがさらに好ましい。

【0069】

[画像形成層の形成]

画像形成層は、マイクロカプセルを含む各成分を適当な液状媒体中に溶解、分散または乳化して塗布液を調製し、支持体上に塗布し、および乾燥して液状媒体を除去することにより形成することができる。塗布液に使用する液状媒体の例には、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチラクトン、トルエンおよび水が含まれる。二種類以上の液体を混合して用いてもよい。

塗布液の全固形分濃度は、1乃至50質量%であることが好ましい。

【0070】

塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤を添加することができる。フッ素系界面活性剤（特開昭62-170950号公報記載）が特に好ましい。界面活性剤の添加量は、塗布液の固形分量に対して0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.05乃至0.5質量%であることがさらに好ましい。

画像形成層の乾燥塗布量は、0.5乃至5.0 g/m²であることが好ましい。なお、画像形成層を配向膜の上に設けてもよい。

【0071】

[アルミニウム支持体]

アルミニウム支持体は、純アルミニウム板またはアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板からなる。アルミニウム合金に含まれる異元素の例に

は、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケルおよびチタンが含まれる。異元素の割合は、10質量%以下であることが好ましい。市販の印刷版用アルミニウム板を用いてもよい。

アルミニウム板の厚さは、0.05乃至0.6mmであることが好ましく、0.1乃至0.4mmであることがさらに好ましく、0.15乃至0.3mmであることが最も好ましい。

【0072】

アルミニウム板表面には、粗面化処理を行うことが好ましい。粗面化処理は、機械的方法、電気化学的方法あるいは化学的方法により実施できる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法またはバフ研磨法を採用できる。電気化学的方法としては、塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法を採用できる。混合酸を用いた電解粗面化方法（特開昭54-63902号公報記載）も利用することができる。化学的方法としては、アルミニウム板を鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法（特開昭54-31187号公報記載）が適している。

粗面化処理は、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ（Ra）が0.2乃至1.0 μ mとなるように実施することが好ましい。

粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理を行う。アルカリ処理液としては、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムの水溶液が一般に用いられる。アルカリエッチング処理の後には、さらに中和処理を行うことが好ましい。

【0073】

アルミニウム板の陽極酸化処理は、支持体の耐摩耗性を高めるために行う。

陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質が使用できる。一般には、硫酸、塩酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が電解質として用いられる。

陽極酸化の処理条件は一般に、電解質の濃度が1乃至80質量%溶液、液温が5乃至70℃、電流密度が5乃至60A/dm²、電圧が1乃至100V、そして、電解時間が10秒乃至5分の範囲である。

陽極酸化処理により形成される酸化皮膜量は、 1.0 乃至 5.0 g/m^2 であることが好ましく、 1.5 乃至 4.0 g/m^2 であることがさらに好ましい。

陽極酸化処理により形成された酸化皮膜には、さらにシリケート処理のような表面処理を実施してもよい。アルカリ金属ケイ酸塩（例、ケイ酸ナトリウム）の水溶液を用いるシリケート処理については、米国特許第2714066号、同3181461号、同3280734号および同3902734号の各明細書に記載がある。

アルミニウム板の表面処理に代えて、または表面処理に加えて、アルミニウム板に下塗り層を設けてもよい。

【0074】

[水溶性オーバーコート層]

親油性物質による画像形成層表面の汚染防止のため、画像形成層の上に、水溶性オーバーコート層を設けることができる。

水溶性オーバーコート層は、印刷時に容易に除去できる材料から構成する。そのためには、水溶性の有機ポリマーから水溶性オーバーコート層を構成することが好ましい。水溶性の有機ポリマーの例には、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アラビアガム、セルロースエーテル（例、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース）、デキストリンおよびその誘導体（例、ホワイテデキストリン、酵素分解エーテル化デキストリンプルラン）が含まれる。

水溶性の有機ポリマーの繰り返し単位を二種類以上有するコポリマーを用いてもよい。コポリマーの例には、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマー（ポリ酢酸ビニルの部分ケン化ポリマー）およびビニルメチルエーテル-無水マレイン酸コポリマーが含まれる。ポリ酢酸ビニルの部分ケン化により、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーを合成する場合は、ケン化度は65質量%以上である

ことが好ましい。

二種類以上の水溶性有機ポリマーを併用してもよい。

【0075】

オーバーコート層に、前記の光熱変換剤を添加してもよい。オーバーコート層に添加する光熱変換剤は、水溶性であることが好ましい。

オーバーコート層の塗布液には、ノニオン界面活性剤（例、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル）を添加することができる。

オーバーコート層の塗布量は、0.1乃至2.0 g/m² であることが好ましい。

【0076】

[画像状加熱工程]

平版印刷原版は、画像状に加熱して画像を形成する。直接的には、熱記録ヘッドによって、平版印刷原版を画像状に加熱できる。その場合は、光熱変換剤は不要である。

ただし、熱記録ヘッドは画像の解像度が一般に低いため、光熱変換剤を用いて画像露光による光エネルギーを熱エネルギーに変換することが望ましい。一般に、画像露光に用いる露光装置の方が、熱記録ヘッドよりも高解像度である。

露光方法には、アナログデータである原稿（オリジナル）を介しての露光と、オリジナルのデータ（通常はデジタルデータ）に対応させた走査露光とがある。

オリジナルを介しての露光では、光源としてキセノン放電灯または赤外線ランプが用いられる。キセノン放電灯のような高出力の光源を使用すれば、短時間のフラッシュ露光も可能である。

【0077】

走査露光は、レーザー、特に赤外線レーザーを用いることが一般的である。赤外線の波長は、700乃至1200 nmであることが好ましい。赤外線は、固体高出力赤外線レーザー（例えば、半導体レーザー、YAGレーザー）が好ましい。

光熱変換剤を含む画像形成層にレーザーを走査露光すると、光熱変換剤により

レーザーの光エネルギーが熱エネルギーに変換される。そして、平版印刷原版の加熱部分（画像部）において、熱反応性化合物が反応して疎水性領域が形成される。同時に、加熱した領域のマイクロカプセルが破壊され、親水性化合物により隔離されていたシェルポリマー（の官能基）とアルミニウム支持体表面が接触することにより錯体が形成される。その結果、加熱した領域の画像形成層が、強固にアルミニウム支持体表面に付着する。

【0078】

図2は、平版印刷原版を画像露光した状態を示す断面模式図である。

図2に示すように、アルミニウム支持体（1）および画像形成層（2）を有する平版印刷原版に、画像状に光（L）を照射すると、光熱変換剤により光エネルギーが熱エネルギーに変換され、加熱した領域のマイクロカプセルが破壊され、熱反応性化合物が反応して疎水性領域（2a）が形成される。疎水性領域（2a）では、シェルポリマーの官能基（ $-CO-CH_2-CO-R$ ）と支持体のアルミニウムとが接触することにより錯体が形成される。その結果、疎水性領域（2a）が、強固にアルミニウム支持体表面に付着する。

これに対して、露光されない領域（2b）には変化はない。

【0079】

[製版工程および印刷工程]

画像状に加熱した平版印刷原版は、現像することにより、平版印刷版を製版できる。具体的には、水または水性溶媒により非加熱部分（非画像部を除去することができる。ただし、非画像部を除去する処理（現像処理）を実施しなくても、画像状に加熱した平版印刷原版を直ちに印刷機に装着し、インクと湿し水を用いて通常の手順で印刷するだけでも、製版と印刷を連続して実施することができる。すなわち、平版印刷原版を印刷機に装着した状態で、印刷機を稼働させると、湿し水、インク、または擦りにより非加熱部分（非画像部）の画像形成層を除去することができる。

【0080】

なお、レーザー露光装置を有する印刷機（特許2938398号公報記載）を用いると、平版印刷原版を印刷機シリンダー上に取りつけた後に、印刷機に搭載

されたレーザーにより露光し、その後に湿し水又はインクをつけて機上現像する（露光～印刷を連続して処理する）ことも可能である。

また、製版した印刷版をさらに全面加熱して、画像部に残存する未反応の熱反応性化合物を反応させ、印刷版の強度（耐刷性）をさらに改善することもできる。

図3は、得られた平版印刷版で印刷している状態を示す断面模式図である。

図3に示すように、残存する画像形成層（2a）は疎水性流域として機能して油性インク（3）が付着する。

一方、露出したアルミニウム支持体（1）の表面は親水性領域として機能して、湿し水（4）が付着する。

【0081】

【実施例】

【実施例1】

（アルミニウム支持体の作製）

99.5質量%以上のアルミニウムと、Fe 0.30質量%、Si 0.10質量%、Ti 0.02質量%、Cu 0.013質量%を含むJIS-A-1050合金の溶湯に清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理を行った。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃にて60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2 μ mに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0082】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10質量%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃にて30秒間脱脂処理を行い、30質量%硫酸水溶液で50℃

にて30秒間中和して、スマット除去処理を行った。

【0083】

次いで支持体と画像形成層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1質量%の硝酸と0.5質量%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度 20 A/dm^2 、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量 240 C/dm^2 を与えることで電解砂目立てを行った。その後10質量%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃にて30秒間エッチング処理を行い、30質量%硫酸水溶液で50℃にて30秒間中和して、スマット除去処理を行った。

【0084】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として20質量%硫酸水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより 14 A/dm^2 の直流で電解処理を行うことで 2.5 g/m^2 の陽極酸化皮膜を作成した。

この後、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5質量%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は 10 mg/m^2 であった。以上のように作製した支持体の中心線表面粗さ R_a は、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0085】

(アルミニウムと錯体を形成できるイソシアナート付加物の合成)

酢酸エチル38.0gに、2-ヒドロキシエチルアセトアセテート5.4gと市販のイソシアナート付加物(タケネートD-110N、三井武田ケミカル(株)製)65.2gとを加え、水浴中でオクチル酸第一錫(スタノクト、吉富製薬(株)製)120mgを添加した後、1時間攪拌した。次いで50℃で3時間攪拌を行なった。このようにしてアルミニウムと錯体を形成できる官能基(アセトアセチル基)を有するイソシアネート付加物の溶液(50質量%)を得た。

【0086】

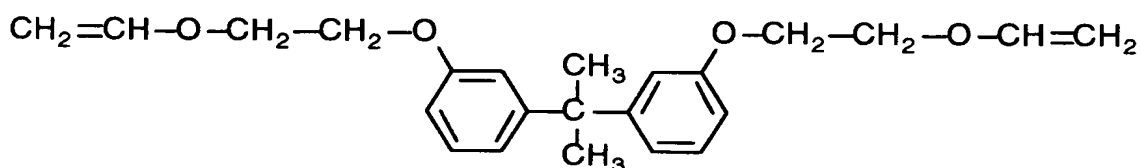
(マイクロカプセル分散液の調製)

酢酸エチル 35 g に、得られたアルミニウムと錯体を形成できるイソシアネート付加物 20 g、市販のイソシアナートオリゴマー (MR 200、日本ポリウレタン工業 (株) 製) 5 g、下記のビニルエーテル化合物 10 g、下記の光熱変換剤 4 g およびアニオン界面活性剤 (パイオニン A-41C、竹本油脂 (株) 製) 0.2 g を溶解して油相を得た。

【0087】

【化2】

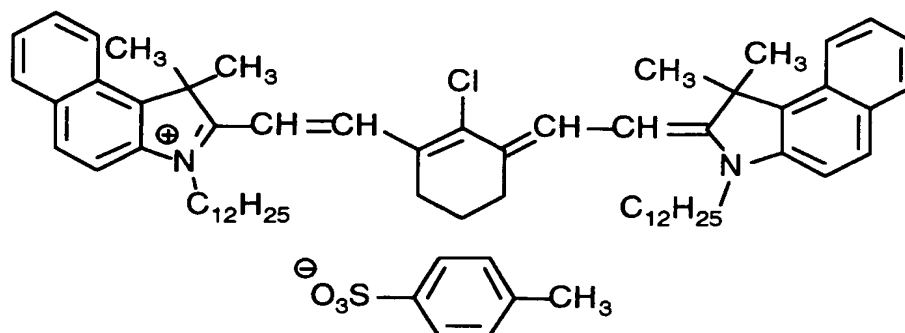
ビニルエーテル化合物



【0088】

【化3】

光熱変換剤



【0089】

別に、ポリビニルアルコール (PVA 205、(株)クラレ製) の 4 質量% 水溶液 80 g を調製して水相とした。

油相と水相とを混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。乳化物に水 50 g を加え、室温で 30 分、さらに 65℃ で 3 時間攪拌

し、マイクロカプセル分散液を調製した。分散液の固形分濃度は20.6質量%、マイクロカプセルの平均粒径は0.36 μm であった。

【0090】

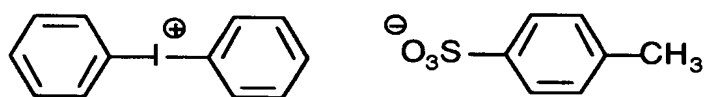
(画像形成層の形成)

水100g、マイクロカプセル分散液（マイクロカプセルの固形分換算で5g）および下記の感熱性酸発生剤0.5gを混合して、画像形成層塗布液を調製した。画像形成層塗布液を、作製したアルミニウム支持体の上に塗布し、オーブンを80℃で90秒乾燥して、画像形成層を形成した。乾燥後の画像形成層の塗布量は、1.0 g/m²であった。このようにして、平版印刷原版を製造した。

【0091】

【化4】

感熱性酸発生剤



【0092】

(製版、印刷および評価)

作製した平版印刷原版に、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したイメージセッター（Trendsetter3244VFS、Creo社製）にて、250 mJ/cm²の版面エネルギー、2400 dpiの解像度の条件で画像露光した。この時、画像部と非画像部のコントラストは良好であり、焼き出しが確認できた。

次に、現像処理することなく、印刷機（SOR-M、ハイデルベルグ社製）のシリンダーに取り付け、湿し水を供給し、次にインクを供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。

その結果、機上現像枚数（良好な印刷物が得られるようになるのに要した紙の枚数）は、25枚であった。一方、耐刷枚数（印刷物がかすれ始めた枚数）は、1万枚であった。

【0093】

[実施例2]

(マイクロカプセル分散液の調製)

酢酸エチル 30 g に、実施例 1 で得られたアルミニウムと錯体を形成できるイソシアナート付加物 30 g、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (NK エステル A-TMMT、新中村化学工業 (株) 製) 10 g、実施例 1 で用いた光熱変換剤 4 g およびアニオン界面活性剤 (パイオニン A-41C、竹本油脂 (株) 製) 0.2 g を溶解して油相を得た。

別に、ポリビニルアルコール (PVA205、(株)クラレ製) の 4 質量% 水溶液 80 g を調製して水相とした。

油相と水相とを混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。乳化物に、テトラエチレンペンタミンの 1 質量% 水溶液 50 g を加え、室温で 30 分、さらに 65℃ で 3 時間攪拌し、マイクロカプセル分散液を調製した。分散液の固形分濃度は 20.5 質量%、マイクロカプセルの平均粒径は 0.40 μm であった。

【0094】

(画像形成層の形成)

調製したマイクロカプセル分散液を用いた以外は、実施例 1 と同様に画像形成層を形成し、平版印刷原版を製造した。なお、この画像形成層では、感熱性酸発生剤は、酸発生剤としてではなく、熱重合開始剤として機能する。

【0095】

(製版、印刷および評価)

製造した平版印刷原版を用いて、実施例 1 と同様に、製版、印刷および評価した。

その結果、機上現像枚数 (良好な印刷物が得られるようになるのに要した紙の枚数) は、29 枚であった。一方、耐刷枚数 (印刷物がかすれ始めた枚数) は、9 千枚であった。

【0096】

[実施例3]

(アルミニウムと錯体を形成できるイソシアナート付加物の合成)

酢酸エチル 37.2 g に、4-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン 4.6 g と市販のイソシアナート付加物(タケネート D-110N、三井武田ケミカル(株)製) 65.2 g とを加え、水浴中でオクチル酸第一錫(スタノクト、吉富製薬(株)製) 120 mg を添加した後、1 時間攪拌した。次いで 50℃ で 3 時間攪拌を行なった。このようにしてアルミニウムと錯体を形成できる官能基(ピリジニル基)を有するイソシアネート付加物の溶液(50 質量%)を得た。

【0097】

(マイクロカプセル分散液の調製)

酢酸エチル 30 g に、得られたアルミニウムと錯体を形成できるイソシアネート付加物 30 g、実施例 1 で用いたビニルエーテル化合物 10 g、実施例 1 で用いた光熱変換剤 4 g およびアニオン界面活性剤(パイオニン A-41C、竹本油脂(株)製) 0.2 g を溶解して油相を得た。

別に、ポリビニルアルコール(PVA205、(株)クラレ製)の 4 質量%水溶液 80 g を調製して水相とした。

油相と水相とを混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。乳化物に水 50 g を加え、室温で 30 分、さらに 65℃ で 3 時間攪拌し、マイクロカプセル分散液を調製した。分散液の固形分濃度は 20.6 質量%、マイクロカプセルの平均粒径は 0.29 μm であった。

【0098】

(画像形成層の形成)

調製したマイクロカプセル分散液を用いた以外は、実施例 1 と同様に画像形成層を形成し、平版印刷原版を製造した。

【0099】

(製版、印刷および評価)

製造した平版印刷原版を用いて、実施例 1 と同様に、製版、印刷および評価した。

その結果、機上現像枚数(良好な印刷物が得られるようになるのに要した紙の枚数)は、26 枚であった。一方、耐刷枚数(印刷物がかすれ始めた枚数)は、

9千枚であった。

【0100】

[実施例4]

(マイクロカプセル分散液の調製)

酢酸エチル 30 g に、実施例 3 で得られたアルミニウムと錯体を形成できるイソシアナート付加物 30 g、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（NK エステル A-TMMT、新中村化学工業（株）製）10 g、実施例 1 で用いた光熱変換剤 4 g およびアニオン界面活性剤（パイオニン A-41C、竹本油脂（株）製）0.2 g を溶解して油相を得た。

別に、ポリビニルアルコール（PVA 205、（株）クラレ製）の 4 質量% 水溶液 80 g を調製して水相とした。

油相と水相とを混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。乳化物に、p-フェニレンジアミンの 1 質量% 水溶液 50 g を加え、室温で 30 分、さらに 65℃ で 3 時間攪拌し、マイクロカプセル分散液を調製した。分散液の固形分濃度は 20.6 質量%、マイクロカプセルの平均粒径は 0.36 μm であった。

【0101】

(画像形成層の形成)

調製したマイクロカプセル分散液を用いた以外は、実施例 1 と同様に画像形成層を形成し、平版印刷原版を製造した。なお、この画像形成層では、感熱性酸発生剤は、酸発生剤としてではなく、熱重合開始剤として機能する。

【0102】

(製版、印刷および評価)

製造した平版印刷原版を用いて、実施例 1 と同様に、製版、印刷および評価した。

その結果、機上現像枚数（良好な印刷物が得られるようになるのに要した紙の枚数）は、24 枚であった。一方、耐刷枚数（印刷物がかすれ始めた枚数）は、1 万枚であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

平版印刷原版の代表的な構成を示す断面模式図である。

【図 2】

平版印刷原版を画像露光した状態を示す断面模式図である。

【図 3】

得られた平版印刷版で印刷している状態を示す断面模式図である。

【符号の説明】

1 アルミニウム支持体

2 画像形成層

2 a 露光部

2 b 未露光部

2 1 マイクロカプセル

2 1 c コア

2 1 s シェル

2 2 親水性バインダー

2 3 光熱変換剤

3 油性インク

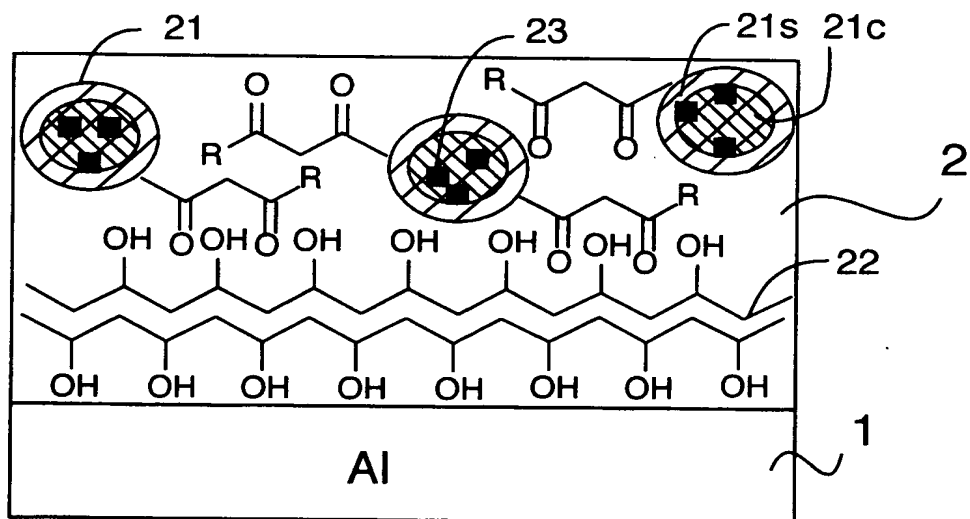
4 湿し水

$-CO-CH_2-CO-R$ アルミニウムと錯体を形成する官能基

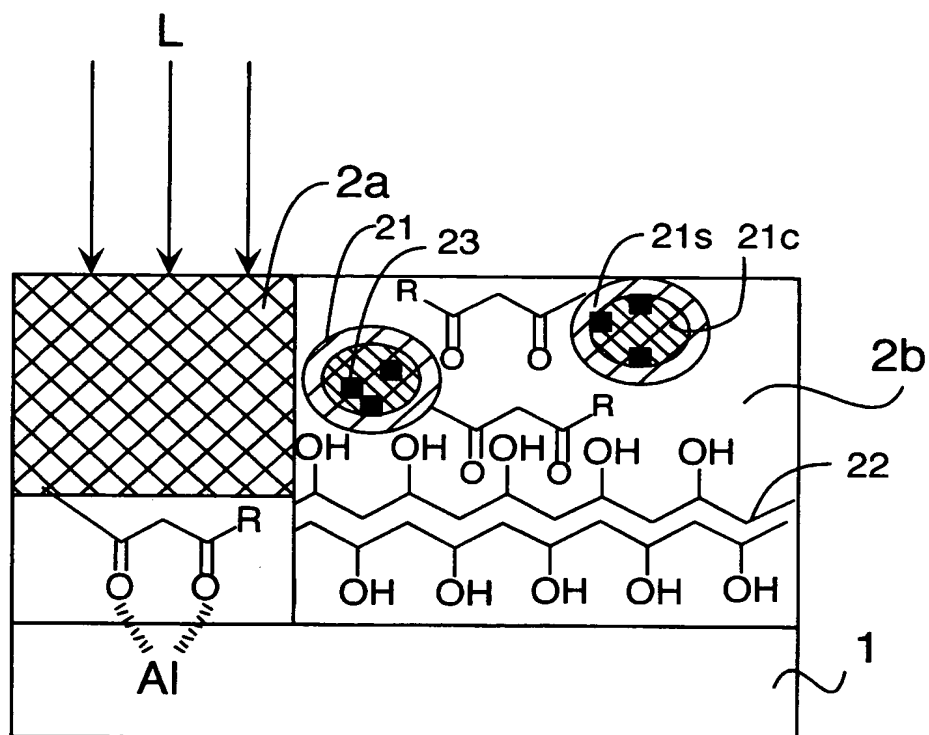
L 光

【書類名】 図面

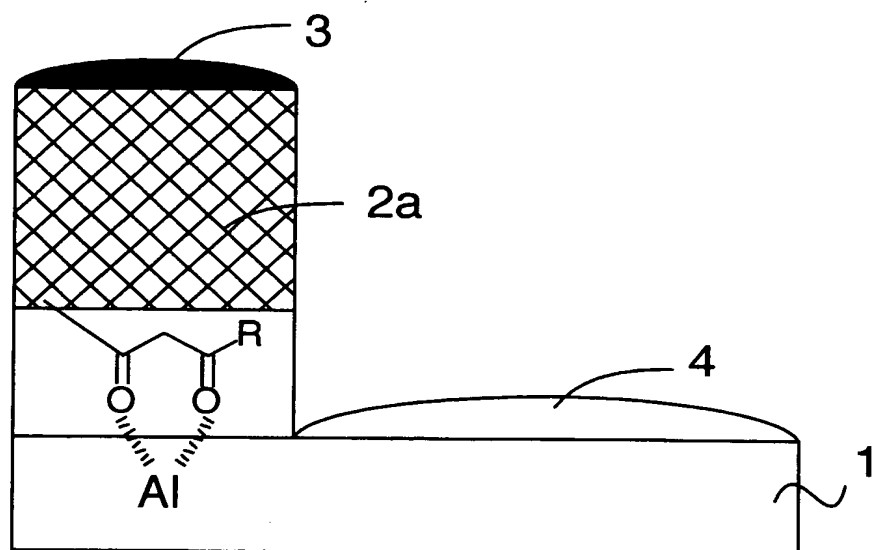
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐刷性が非常に高い平版印刷版を製版する。

【解決手段】 画像形成層並びにアルミニウム支持体からなり、画像形成層中に熱反応性化合物を含むマイクロカプセルが分散しており、マイクロカプセルの外部の画像形成層中に親水性化合物を含む平版印刷原版において、マイクロカプセルのシェルをアルミニウムと錯体を形成できる官能基を有するポリマーで構成し、得られた平版印刷原版から製版する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 2 4 8 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社